


**POLYMERIC FLUORESCENT SUBSTANCE AND ITS MANUFACTURE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

**Publication number:** JP9045478 (A)

**Also published as:**

**Publication date:** 1997-02-14

 JP3367064 (B2)

**Inventor(s):** ONISHI TOSHIHIRO; NOGUCHI MASANOBU; DOI HIDEJI;  
OSHIMA MAKIKO +

**Applicant(s):** SUMITOMO CHEMICAL CO +

**Classification:**

**- international:** C08G61/00; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14;  
C08G61/00; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14;  
(IPC1-7): C08G61/00; H05B33/14

**- European:**

**Application number:** JP19960014118 19960130

**Priority number(s):** JP19960014118 19960130; JP19950014963 19950201;  
JP19950121303 19950519

**Abstract of JP 9045478 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the polymeric fluorescent substance which emits intensive fluorescent light, and is soluble to catalyst by specifying its terminal structure in the polymeric fluorescent substance which emits fluorescent light in a solid state, and has both a repeating unit and its number average molecular weight specified.;

**SOLUTION:** In polymeric fluorescent substance where it emits fluorescent light in a solid state, includes more than one kind of a repeating unit indicated by a formula I (Ar1 represents an allylen group or a heterocyclic compound composed of more than four but less than twenty carbon atomic numbers, which have a shear in conjugated combination, the total of repeating units is more than 50 moles of the whole repeating units, and number average molecular weights converted into polystyrene is 10<3> to 10<7> ), and the terminal structure of a polymeric fluorescent substance shall be indicated by a formula II (Ar2 represents an aryle group or a heterocyclic compound composed of more than four but less than fifty carbon atomic numbers, which have a shear in conjugated combination, and R3 and R4 independently represent an alkyl group composed of hydrogen, and carbon number of 1 to 20,; and an aryle group composed of carbon number of 6 to 20 and the like respectively.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-45478

(43)公開日 平成9年(1997)2月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
C 0 8 G 61/00	N L F		C 0 8 G 61/00	N L F

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 16 頁)

(21)出願番号	特願平8-14118	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成8年(1996)1月30日	(72)発明者	大西 敏博 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-14963	(72)発明者	野口 公信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32)優先日	平7(1995)2月1日	(72)発明者	土居 秀二 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願平7-121303		
(32)優先日	平7(1995)5月19日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

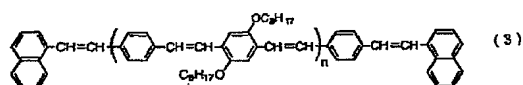
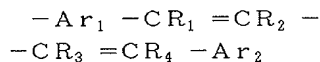
(54)【発明の名称】 高分子蛍光体とその製造方法および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】溶媒に可溶であり、蛍光の量子収率が高く、安定性も優れた高分子蛍光体とその製造方法、および該高分子蛍光体を用いて塗布法により容易に作成できる高発光効率、長寿命の有機EL素子を提供する。

【解決手段】〔I〕固体状態で蛍光を有し、下記式

(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつ



それらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子蛍光体において、該高分子蛍光体の末端構造が下記式(2)で示されるものである、具体的には、例えば下記式(3)で示される高分子蛍光体。

(1)

(2)

および、これらの高分子蛍光体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。





し、 $G_3$ は式(3)の $G_1$ および/または $G_2$ と反応し、炭素-炭素二重結合を生成する基を示す。]

【0010】〔3〕少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が〔1〕記載の高分子蛍光体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

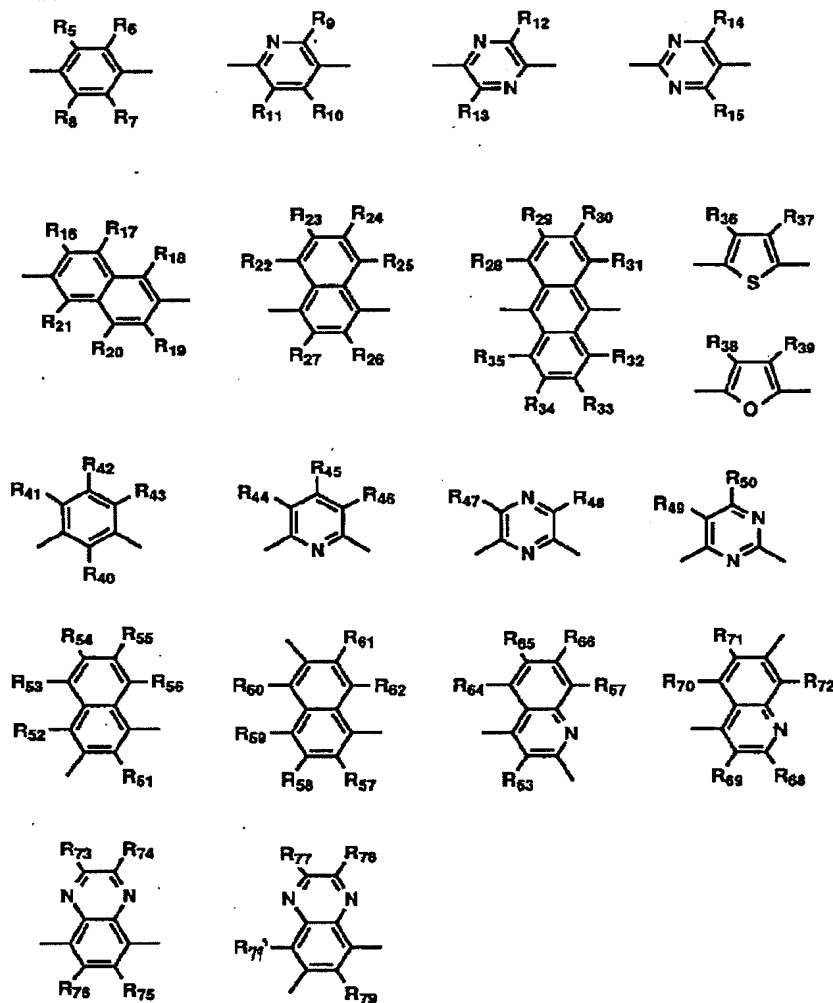
【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の式(1)で示す高分子蛍光体は炭素-炭素二重結合を形成する反応で重縮合により得られるが、式(1)の $A_{r1}$ としては、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなる二価のアリーレン基

または複素環化合物基である。ここで $A_{r1}$ は、炭素と水素のみからなる六員環、炭素、水素および窒素からなる六員環、酸素、窒素または硫黄のうち1種類以上と炭素、水素からなる五員環からなる群から選ばれた環構造のうち少なくとも1つ、または該環構造を含む縮合環を含むことが好ましい。ここで、縮合環とは、2つまたはそれ以上の環がそれぞれ2個またはそれ以上の原子を共有した形で一体となっているものを意味する。

【0012】具体的には、下記化9に示す2価の芳香族化合物基もしくはその誘導体基またはそれらを組み合わせて得られる基が例示される。

【化9】



〔ここで $R_5 \sim R_{79}$ 、 $R_{79}'$ は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

【0013】これらのなかで1, 4-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、2, 6-ナフチレン基、9, 10-アントリレン基、2, 5-ピリジンジイル基、2, 5-チエニレン基、およびそれらの核置換誘導体、1, 3-フェニレン基、1, 3-ナフチレン基、

2, 6-ピリジンジイル基、2, 4-キノリンジイル基、およびそれらの誘導体が好ましい。さらに好ましくは1, 4-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、2, 5-ピリジンジイル基、2, 5-チエニレン基、1, 3-フェニレン基、2, 6-ピリジンジイル基、2, 4-キノリンジイル基、およびそれらの誘導体である。これらのうちから一種類または二種類以上を選ぶことができる。また、式(1)の繰り返し単位中のビニレン基に結合した $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基ならびにシアノ基からなる群から選ばれる基である。

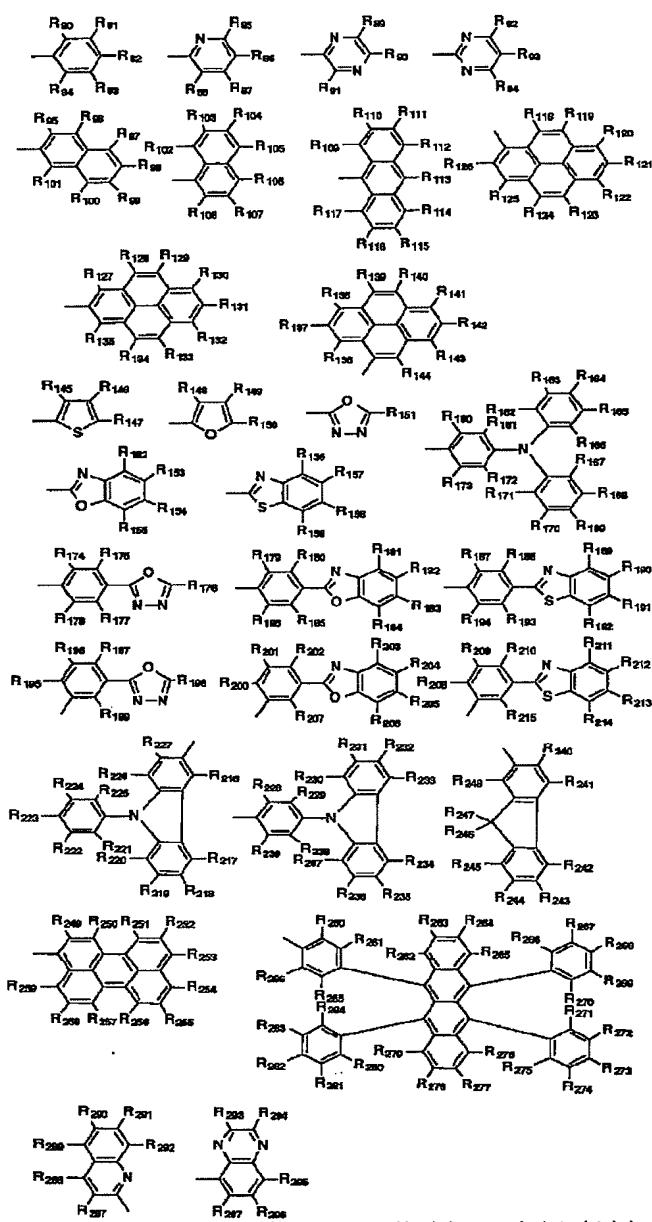
【0014】具体的には、炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、4- $C_1 \sim C_{14}$ アルコキシフェニル基( $C_1 \sim C_{14}$ は炭素数1~14であることを示す。以下も、同様である。)、4- $C_1 \sim C_{14}$ アルキルフェニル基、1-ナフ

チル基、2-ナフチル基などが例示される。複素環化合物基としては2-ピリジル基、2-キノリル基などが例示される。

【0015】本発明の高分子蛍光体の末端構造は前記式(2)で示されるものである。本発明の目的を損なわない範囲で、本発明の高分子蛍光体として式(2)以外の末端構造を有する高分子を含んでいてもよい。本発明の高分子蛍光体の式(2)で示される末端基の $Ar_2$ としては、共役結合に関与する炭素原子数が4~50のアリール基または複素環化合物基である。ここで $Ar_2$ は、炭素と水素のみからなる六員環、炭素、水素および窒素からなる六員環、酸素、窒素または硫黄のうち1種類以上と炭素、水素からなる五員環からなる群から選ばれた環構造のうち少なくとも1つ、あるいは該環構造を含む縮合環を含むことが好ましい。ここで、縮合環とは、2つまたはそれ以上の環がそれぞれ2個またはそれ以上の原子を共有した形で一体となっているものを意味する。具体的には、下記化10に示す1価の芳香族化合物基またはその誘導体基が例示される。

【0016】

【化10】



(R<sub>80</sub>~R<sub>297</sub> は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。)

これらのなかでフェニル基、1-ナフチル基、9-アントリル基、2-ピリジル基、2-チエニル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-フルオレニル基、2-キノリル基、4-(9-カルバゾリル)フェニル基、9-フェニル-3-カルバゾリル基およびそれらの誘導体

が好ましい。さらに好ましくは、1-ナフチル基、9-アントリル基、オキサジアゾリル基、4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、2-フルオレニル基、2-キノリル基、4-(9-カルバゾリル)フェニル基、9-フェニル-3-カルバゾリル基およびそれらの誘導体であり、特に好ましくは1-ナフチル基、9-アントリル基、1-ピレニル基、2-フルオレニル基およびそれらの誘導体である。

【0017】式(2)に含まれる末端基のビニレン基に結合するR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭







【0037】次に、本発明の高分子蛍光体を用いた有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。陽極および陰極からなる一対の電極で、透明または半透明な電極としては、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に、透明または半透明の電極を形成したものが用いられる。陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキシド（ITO）、酸化スズ等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（NESAなど）、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法等が用いられる。

【0038】次いで、この陽極上に発光材料として上記重合体、または該重合体と電荷輸送材料を含む発光層を形成する。形成方法としてはこれら材料の溶解液、溶液または混合液を使用してスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法等の塗布法が例示されるが、溶液または混合液をスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法等の塗布法により成膜するのが特に好ましい。

【0039】発光層の膜厚としては、好ましくは1nm～1μm、さらに好ましくは2nm～500nmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには5～200nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、好ましくは溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30～300℃、さらに好ましくは60～200℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。

【0040】また、該発光層と電荷輸送層とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に陽極の上に正孔輸送層を形成する、および／または発光層を設けた後にその上に電子輸送層を形成することが好ましい。

【0041】電荷輸送層の成膜方法としては、特に限定されないが、粉末状態からの真空蒸着法、または溶液に溶かした後のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法等の塗布法、または高分子化合物と電荷輸送材料とを溶液状態または熔融状態で混合し分散させた後のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法等の塗布法を用いることができる。混合す

る高分子化合物としては、特に限定されないが、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。電荷輸送性の高分子化合物であれば、低分子電荷輸送材料と混合しなくても電荷輸送層に用いることができる。

【0042】高分子化合物としては例えば、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）およびその誘導体、ポリ（2,5-エニレンビニレン）およびその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。成膜が容易に行なえるという点では、塗布法を用いることが好ましい。

【0043】電荷輸送層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、電荷輸送層の膜厚は好ましくは1nm～1μm、さらに好ましくは2nm～500nm、特に好ましくは5nm～200nmである。

【0044】次いで、発光層または電子輸送層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Ca、Li、Mg-Ag合金、In-Ag合金、Mg-In合金、Mg-Al合金、Mg-Li合金、Al-Li合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

【0045】

【作用】本発明において、該高分子蛍光体が発光材料として優れているのは、融点や分解温度が比較的高いので熱的に安定で、また末端重合活性基を不活性基で置換しているために化学的にも安定となり、蛍光の量子収率が高くなるものと考えられる。また塗布法により容易に均一性に優れた発光層を形成できることから、非常に容易に高発光効率で長寿命の有機EL素子を作製することができる。

【0046】

【実施例】以下本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

参考例1

<高分子蛍光体Aの合成> 2,5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロリドをN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩9.56重量部、テレフタルアルデヒド1.74重量部を、ク





ークロロホルム溶液に滴下し、重合した。引き続き、この反応溶液に1-ビレンカルバルデヒド1.8重量部のクロロホルム溶液を加えた後、1.17重量部のナトリウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエタノール-クロロホルム溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、生成した沈殿を回収した。次にこの沈殿をエタノールで洗浄、続いてエタノール-水混合溶媒で洗浄後、さらにエタノールで洗浄した。そして、この沈殿をトルエンに溶解させ、これにエチルアルコールを加え再沈精製した。これを減圧乾燥して、重合体2.50重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体4と呼ぶ。さらに、トルエンとエチルアルコールを用いて再沈精製を行った。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体4の繰返し単位は前記の化20と化21であり、その末端構造は1-ビレニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体4のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $2.9 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体4の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

【0061】＜素子の作成および評価＞スパッタリングによって、40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(以下PVCz)の1.0wt%クロロホルム溶液を用いて、ディッピングにより80nmの厚みで成膜した。次に得られた高分子蛍光体4の1.0wt%トルエン溶液を用いて、スピンコートにより50nmの厚みで成膜した。次いで、これを減圧下150℃で1時間乾燥した後、電子輸送層として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム( $\text{Alq}_3$ )を0.1~0.2nm/sの速度で70nm蒸着した。最後に、その上に陰極としてアルミニウム-リチウム合金( $\text{Al:Li}=100:1$ 重量比)を1

00nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下であった。この素子に電圧8.2Vを印加したところ、電流密度2.5mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度233cd/m<sup>2</sup>の黄緑色のEL発光が観察された。この時の発光効率は、9.32cd/Aであった。輝度はほぼ電流密度に比例していた。さらに、この素子を定電流密度2.5mA/cm<sup>2</sup>で連続駆動したところ、初期の電圧8.3V、輝度は233cd/m<sup>2</sup>であったが、200時間後には電圧11.3V、輝度165cd/m<sup>2</sup>、500時間後には電圧12.9V、輝度138cd/m<sup>2</sup>であった。横軸に経過時間を取り、縦軸に輝度を対数目盛でとってプロットすると、輝度の低下速度は時間とともに小さくなり、400時間以降の変化はほぼ直線的になった。輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、初期輝度の半分の輝度になる点の時間をとることにより半減寿命を見積った。半減寿命は約1000時間と見積った。

#### 【0062】比較例3

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに高分子蛍光体Cを用いた以外は、実施例4と同じ方法で素子を作成した。この素子に電圧10.3Vを印加したところ、電流密度2.5mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度170cd/m<sup>2</sup>の黄緑色のEL発光が観察された。この時の発光効率は、6.8cd/Aであった。輝度はほぼ電流密度に比例していた。さらに、この素子を定電流密度2.5mA/cm<sup>2</sup>で連続して駆動したところ、初期の輝度は170cd/m<sup>2</sup>であったが、150時間後には輝度は半減した。

#### 【0063】

#### 【表2】

	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (cd/A)	半減寿命 (時間)
高分子蛍光体4	8.2	2.5	233	9.32	1000
高分子蛍光体C	10.0	2.5	170	6.80	150

このように、実施例4の高分子蛍光体4を用いて作成した有機EL素子は、比較例3の高分子蛍光体Cの有機EL素子よりも、非常に高い発光効率を有し、しかも寿命が長いなど、優れたEL特性を示した。

#### 【0064】実施例5

＜高分子蛍光体5の合成＞実施例4で1-ビレンカルバルデヒドの代わりに9-アントラルデヒドを1.61重量部用いた以外は実施例4と同様に反応させ、高分子蛍光体5を1.5重量部得た。仕込みモノマー種と反応手順から推定される高分子蛍光体5の繰返し単位は化20、化21であり、その末端構造は9-アントリルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体5のポリス

チレン換算の数平均分子量は、 $2.7 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体5の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体5を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度2.5mA/cm<sup>2</sup>で駆動したところ、初期の輝度は82.5cd/m<sup>2</sup>であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約600時間と見積った。

#### 【0065】実施例6

＜高分子蛍光体6の合成＞実施例4で1-ピレンカルバルデヒドの代わりに、2-フルオレンカルバルデヒドを用いた以外は実施例4と同様に反応し、高分子蛍光体6を得た。高分子蛍光体6の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。モノマーの仕込み量と反応手順から推定される高分子蛍光体6の繰返し単位は前記の化20と化21であり、その末端構造は2-フルオレニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体6のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $3.0 \times 10^3$ であった。なお、該高分子蛍光体6の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体6を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $171\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約250時間と見積った。

#### 【0066】実施例7

＜高分子蛍光体7の合成＞実施例4で1-ピレンカルバルデヒドの代わりに2-キノリンカルバルデヒドを用いた以外は実施例4と同様に反応させ、高分子蛍光体7を得た。高分子蛍光体7の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体7の繰返し単位は前記の化20と化21であり、その末端構造は2-キノリルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体7のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $3.0 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体7の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体7を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $132\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約200時間と見積った。

#### 【0067】実施例8

＜高分子蛍光体8の合成＞実施例4で1-ピレンカルバルデヒドの代わりに4-メトキシベンズアルデヒド1.06重量部を用いた以外は実施例4と同様に反応させ、高分子蛍光体8を1.2重量部得た。高分子蛍光体8の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体8の繰返し単位は前記の化20と化21であり、その末端構造は4-メトキシフェニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体8のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $4.0 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体8の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体8を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $187\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約350時間と見積った。

#### 【0068】

##### 【表3】

	電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	半減寿命 (時間)
高分子蛍光体5	2.5	82.5	600
高分子蛍光体6	2.5	171	250
高分子蛍光体7	2.5	132	200
高分子蛍光体8	2.5	187	350
高分子蛍光体C	2.5	170	150

このように、実施例5～8の高分子蛍光体5～8を用いてそれぞれ作成した有機EL素子は、いずれも比較例3の高分子蛍光体Cの有機EL素子よりも、寿命が長いなど、優れたEL特性を示した。

#### 【0069】実施例9

＜高分子蛍光体9の合成＞実施例4でテレフタルアルデヒドとイソフタルアルデヒドの代わりに、テレフタルアルデヒドのみを1.2重量部用いた以外は実施例4と同

様に反応させ、高分子蛍光体9を2.0重量部得た。高分子蛍光体9の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体9の繰返し単位は前記の化20であり、その末端構造は1-ビレニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体9のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $2.6 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体9の構造についてはIR、

$^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体9を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $149\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約1000時間と見積った。

#### 【0070】実施例10

＜高分子蛍光体10の合成＞実施例9で1-ピレンカルバルデヒドの代わりに4-メトキシベンズアルデヒドを1.06重量部用いた以外は実施例9と同様に反応させ、高分子蛍光体10を1.2重量部得た。高分子蛍光体10の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体10の繰返し単位は前記の化20であり、その末端構造は4-メトキシフェニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体10のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $4.0 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体10の構造については

IR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体10を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $180\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約400時間と見積った。

#### 【0071】比較例4

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体Bを用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $172\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約300時間と見積った。

#### 【0072】

#### 【表4】

	電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	半減寿命 (時間)
高分子蛍光体9	2.5	149	1000
高分子蛍光体10	2.5	180	400
高分子蛍光体B	2.5	172	300

このように、実施例9、10の高分子蛍光体9、10を用いてそれぞれ作成した有機EL素子は、いずれも比較例4の高分子蛍光体Bの有機EL素子よりも、寿命が長いなど、優れたEL特性を示した。

#### 【0073】

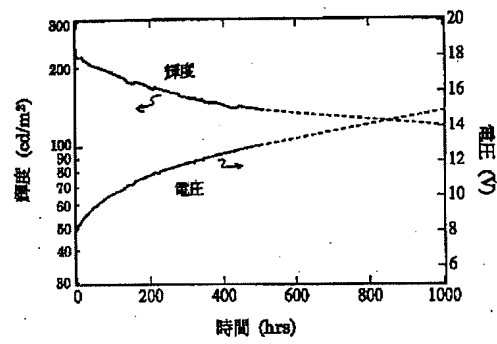
【発明の効果】本発明の高分子蛍光体は、強い蛍光を有している上、有機溶媒に可溶であり、安定性も優れているので、有機EL素子の発光材料、色素レーザー用の色素等として用いることができる。また、本発明の高分子蛍光体を用いた有機EL素子は、作成が容易で、また優

れた発光特性を示し、長寿命であるので、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好ましく使用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例4における有機エレクトロルミネッセンス素子を $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続駆動した時の輝度、電圧の変化を経過時間に対してプロットした図（500時間までの実線は、実測値を示し、500～1000時間の点線は、この実線を直線で外挿したものを示す。）。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大島 真起子  
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内